

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(11) 3-293195 (A) (43) 24.12.1991 (19) JP

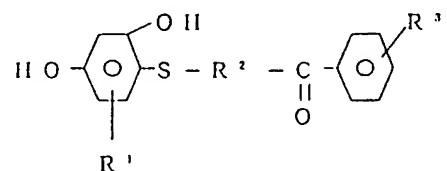
(21) Appl. No. 2-95628 (22) 11.4.1990

(71) MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (72) MITSUHIRO IKEDA(2)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. B41M5/30

PURPOSE: To make thermal response excellent and to enhance color forming sensitivity by containing a specific compound as an electron acceptive compound.

CONSTITUTION: A thermal recording layer based on an electron donating usually colorless or light-colored dye precursor and an electron acceptive compound represented by formula (wherein R<sup>1</sup> is a hydrogen atom, a 1-5C lower alkyl group or an alkoxy group, R<sup>2</sup> is an alkylene chain and R<sup>3</sup> is a hydrogen atom, a 1-5C lower alkyl group, a halogen atom, an alkoxy group or an aryl group) is provided on a support and heated by a thermal head, a thermal pen or laser beam to instantaneously react the dye precursor with the electron acceptive compound to obtain a recording image.



## (54) THERMAL RECORDING MEDIUM

(11) 3-293196 (A) (43) 24.12.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 2-96760 (22) 11.4.1990

(71) KANZAKI PAPER MFG CO LTD (72) HARUO OMURA(2)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. B41M5/30, B41M5/26

PURPOSE: To provide a thermal recording medium having high whiteness, not generating the discoloration and fading of an image part, the color development of a blank part and the release and elution of a coating layer due to the contact with water, excellent in water resistance and having high sensitivity by adding a salicylic acid derivative having an alkoxy group and specified in the total number of carbon atoms or a polyvalent metal salt thereof to an org. solvent coating solution as a developer.

CONSTITUTION: A salicylic acid derivative having an alkoxy group and 12 or more of carbon atoms in all or a metal salt thereof is used as a developer and a resin soluble in an org. solvent is used as an adhesive. A protective layer, especially, a protective layer containing a resin soluble in an org. solvent may be provided to a thermal recording layer to constitute a thermal recording medium. The salicylic acid derivative having 15-30 carbon atoms in all or a metal salt thereof is pref. used from the viewpoint of the whiteness of recording paper.

## (54) IMAGE RECEIVING SHEET FOR THERMAL PRINTER

(11) 3-293197 (A) (43) 24.12.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 2-93923 (22) 11.4.1990

(71) OJI PAPER CO LTD (72) TOSHIHIRO MINATO(2)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. B41M5/38

PURPOSE: To obtain a recording image reduced in density irregularity and sharp within the range from low density to high density by forming an intermediate layer containing a mixture consisting of a polyolefin resin and inorg. pigment as a main component and having a specific void and specific thickness on one surface of a base sheet having specific thickness and providing an image receiving layer containing a dyeable polymer material as a main component and having specific thickness.

CONSTITUTION: A base sheet must have the thickness of 10-150 $\mu$ m. The void of an intermediate film layer is 33% or more, pref., 36% or more and the heat conductivity of the intermediate film layer is made low and uniform by this void and a uniform image can be received on an image receiving layer with high sensitivity. In order to sufficiently develop the above mentioned effect, it is necessary to set the thickness of the intermediate film layer to 20 $\mu$ m or more, pref., 30-80 $\mu$ m. The thickness of the image receiving layer is set to 10 $\mu$ m or less.

① 日本国特許庁 (JP) ② 特許出願公開  
 ② 公開特許公報 (A) 平3-293195

③ Int. Cl. 5  
 B 41 M 5/30

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)12月24日

6956-2H B 41 M 5/18 108

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑤ 発明の名称 感熱記録材料

⑥ 特 願 平2-95628

⑦ 出 願 平2(1990)4月11日

⑧ 発明者 池田光弘 挨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所内

⑨ 発明者 堀内保 挨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所内

⑩ 発明者 小池直正 挨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所内

⑪ 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明細書

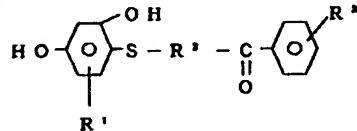
1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物とを含有する感熱記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式で表わされる化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

一般式



(但し、上式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1~5の低級アルキル基、またはアルコキシル基を示し、R<sup>2</sup>はアルキレン鎖を示し、R<sup>3</sup>は水素原子あるいは炭素数1~5の低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アリール基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は感熱記録材料に関し、特に熱応答性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【従来の技術】

感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号公報等に開示されている。このような感熱記録材料は比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。特にファクシミリの分野では感熱方式の需要が大幅に伸びてきており、それに伴い送信コストの低減のための高速化や装置

の小型化、低価格化が図られている。その結果、画像印字用の印加エネルギー量も近年の装置では低下の一途を辿っている。そこでこのようなファクシミリの高速化、低エネルギー化に対応しうる熱応答性の高い感熱記録材料の開発が強く求められるようになってきた。高速記録においては熱ヘッドから極めて短時間（通常1ミリ秒以下）のうちに放出される微小な熱エネルギーをできるだけ効率的に発色反応に利用し、高濃度の発色画像を形成させることが必要である。

上記目的達成の為の一手段として、比較的低融点の熱可融性物質を発色促進剤あるいは増感剤として染料前駆体および該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物と共に併用することが提案されている。例えば特開昭57-64593号、特開昭58-87094号公報にはナフトール誘導体を、特開昭57-64592号、特開昭57-185187号、特開昭57-191089号、特開昭58-110289号、特開昭59-15393号公報にはナフトエ酸誘導体を、特開昭5

8-72499号、特開昭58-87088号公報にはフェノール化合物のエーテル及びエステル誘導体を用いることが提案されている。

しかしながら、これらの方法を用いて製造した感熱記録材料は熱応答性、発色感度等の面で未だ不十分なものである。

#### 【発明の目的】

本発明の目的は、熱応答性に優れ、発色感度の高い感熱記録材料を得ることである。

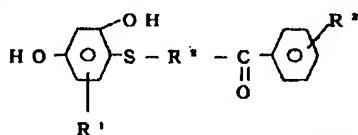
#### 【発明の構成】

通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物（顔料）とを含有する感熱記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式で表される化合物を含有させることにより、熱応答性に優れ、発色濃度の高い感熱記録材料を得ることができた。

（以下余白）

- 3 -

#### 一般式



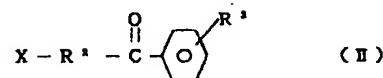
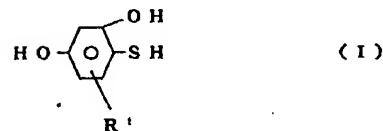
（但し、上式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、またはアルコキシル基を示し、R<sup>2</sup>はアルキレン基を示し、R<sup>3</sup>は水素原子あるいは炭素数1～5の低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アリール基を示す。）

また、感熱記録材料に用いるには融点が60℃～150℃の範囲にあるものが実用上好ましい。

なお、本発明の化合物は公知の方法により容易に合成できる。例として下記に公知の合成法を挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。

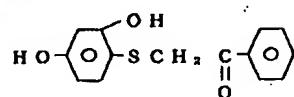
例えば、下記に示す2,4-ジヒドロキシオフェノール誘導体（I）とハロゲン化化合物（II）とをアルカリの存在下で反応させることにより容易に得ることができる。

- 4 -



（本発明化合物の化合物を得るためにには、上記式中（I）式においてはR<sup>1</sup>に水素、炭素数1～5の低級アルキル基、アルコキシル基等を有する化合物を用い、（II）式においてはR<sup>3</sup>にアルキレン基を、R<sup>2</sup>に水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アリール基等を、Xには塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子を有する化合物を用いる。）

#### 化合物1



- 5 -

- 6 -

化合物 2



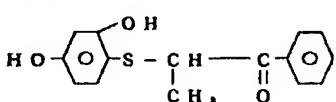
化合物 3



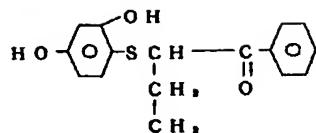
化合物 4



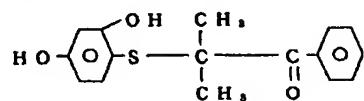
化合物 5



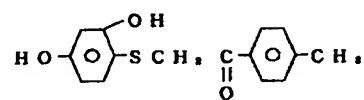
化合物 6



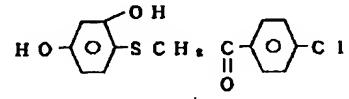
化合物 7



化合物 8



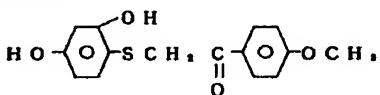
化合物 9



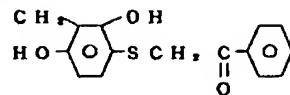
- 7 -

- 8 -

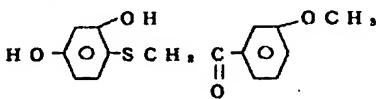
化合物 10



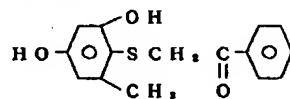
化合物 14



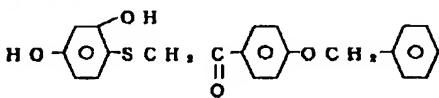
化合物 11



化合物 15



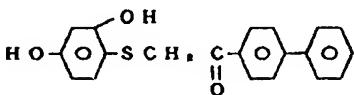
化合物 12



化合物 16



化合物 13



以下に合成例を示すがこれに限定されるものではない。

(合成例)

2-(2, 4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン(化合物 1)の合成

- 9 -

- 10 -

300 mlの三角フラスコに4-メルカブトレゾルシン8.0 g (56.3 mmol)、水酸化カリウム3.15 g、メタノールを100 ml添加し、これにフェナシルクロライド8.7 g (56.3 mmol) を滴下した。添加後マグネティックスターラーにて室温で3時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、減圧下で溶媒を留去し、ベンゼンで再結晶し、無色の結晶を得た。収率79%。融点は143.3~144.3℃であった。

次に本発明に係る感熱記録材料の具体的な製造法について述べる。

本発明に係る感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物とを主成分とする感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と電子受容性化合物とが瞬時反応し記録画像が得られるものである。また感熱記録層には顔料、増感剤、酸化防止剤、スティッキング防止剤などが必要に応じて添加される。

- 11 -

ノフタリド、3,3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等、

(2) ジフェニルメタン系化合物

4,4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等、

(3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、

本発明に示す感熱記録材料に用いられる染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであれば特に制限されない。具体的な例をあげれば

(1) トリアリールメタン系化合物

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミ

- 12 -

3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

(4) テアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニト

- 13 -

- 14 -

ロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

(5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトビラン、3-エチルスピロジナフトビラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトビラン、3-ベンジルスピロジナフトビラン、3-メチルナフート(3-メトキシベンゾ)スピロビラン、3-ブロビルスピロベンゾビラン等、

を挙げることができ、これらは単独もしくは2つ以上混合して使うことができる。

なお、本発明の化合物は顕色剤として単独に使用することができることはもちろん、用途及び所要特性に応じて、従来一般に感熱紙に用いられる酸性物質を併用して用いることができる。例えばフェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N'-ジアリールチオ尿素誘導体、有機化合物の亜鉛塩などの多価金属塩を用いることができる。

また、特に好みいものはフェノール誘導体で、具体的には、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシ-4'-

メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンタン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ジ-[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 3-ジ-[2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ジ-[2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,

- 15 -

4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4, 4'-チオビス(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシタル酸ジメチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド等がある。

感熱記録材料に用いられるパインダーとしては、デンブン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性

- 16 -

ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、ステレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性接着剤、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ステレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のラテックスなどがあげられる。

また、感度を更に向上させるための添加剤として、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)

- 17 -

- 18 -

エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シウ酸ジベンジル、シウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル、シウ酸ジ(p-フルオロベンジル)エステル等の炭酸またはシウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。

顔料としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等が挙げられる。

その他にヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などが必要に応じて添加される。

- 19 -

#### (1) 感熱塗液の作成

染料前駆体である3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液120部と共にポールミルで24時間粉砕し、染料分散液を得た。次いで2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン(化合物1)50部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液200部と共にポールミルで24時間粉砕し、顔色剤分散液を得た。上記2種の分散液を混合した後、攪拌下に下記のものを添加、よく混合し、感熱塗液を作成した。

炭酸カルシウム50%分散液	60部
ステアリン酸亜鉛40%分散液	25部
10%ポリビニル	
アルコール水溶液	40部
水	250部

#### (2) 感熱塗工用紙の作成

下記の配合により成る塗液を坪量40g/m<sup>2</sup>の原紙に固形分塗抹量として6g/m<sup>2</sup>になる様に塗抹、乾燥し、感熱塗工用紙を作成した。

本発明に使用される支持体としては紙が主として用いられるが不織布、プラスチックフィルム、合成紙、金属箔等あるいはこれらを組み合わせた複合シートを任意に用いることができる。また、感熱記録層を保護するためにオーバーコート層を設けたり、感熱記録層と支持体との間に單層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を設けるなど、感熱記録材料製造に於ける種々の公知技術を用いることができる。

なお、本発明の化合物は染料前駆体に対し、5~40重量%添加されるが、とくに20~30重量%が好ましい添加量である。また染料前駆体の支持体上への塗工量は通常、0.1~1g/m<sup>2</sup>である事が望ましい。

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。以下に実施例を示すが部及び%はいずれも重量基準である。

#### 実施例1

##### 感熱記録材料の作成

- 20 -

焼成カオリン	100部
スチレンブタジエン系	
ラテックス50%分散液	24部
10%ポリビニル	
アルコール水溶液	40部
水	68部

#### (3) 感熱記録材料の作成

(1) で調製した感熱塗液を(2)で作成した感熱塗工用紙面上に、固形分塗抹量3g/m<sup>2</sup>となる様に塗抹し、乾燥して感熱記録材料を作成した。

#### 実施例2

実施例1における2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを4-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)ブチロフェノン(化合物3)に変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

#### 実施例3

実施例1における2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)-4'-メチルアセ

- 21 -

- 22 -

トフェノン(化合物8)に変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

## 比較例1

実施例1における2-(2,4-ジヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

## (評価)

実施例、比較例により得られた感熱記録材料を感熱機工面のバック平滑度が400~500秒になるようにカレンダー処理した後、大倉電気製ファクシミリ試験機TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗200Ωのサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧12V、パルス幅0.5および0.7ミリ秒で通電して印字し、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した(表1)。

表 1

	発色濃度	
	0.5 msec	0.7 msec
実施例1	0.47	0.91
〃2	0.67	1.25
〃3	0.51	1.16
比較例1	0.39	0.77

## 【発明の効果】

実施例から明らかなように、本発明の化合物を含有させることにより熱応答性に優れ、発色濃度の高い感熱記録材料を得ることができた。